

学校编码: 10384
学 号: 20720101150102

分类号 _____ 密级 _____
UDC _____

含钴碳化硅纤维的制备与表征

陈剑铭

指导教师

刘安华

讲师

董炎明

教授

厦门大学

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

含钴碳化硅纤维的制备与表征

Processing and characterization of cobalt-containing
SiC fiber

陈 剑 铭

指导教师姓名: 刘安华 讲师

董炎明 教授

专 业 名 称: 高分子化学与物理

论文提交日期: 2013年5月

论文答辩时间: 2013年 月

学位授予日期: 2013年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2013 年 月

**Processing and characterization of cobalt-containing
SiC fiber**



A Thesis Presented for Master of Science
at Xiamen University

By

Jianming Chen

Advisor: Lect. Anhua Liu

Prof. Yanming Dong

Department of Materials Science and Engineering

Xiamen University, Xiamen, 361005

May 2013

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学博硕士学位论文摘要库

目录

摘要.....	I
Abstract.....	III
第一章 绪论	1
1.1 概述	1
1.2 SiC 纤维的制备工艺及方法	2
1.2.1 化学气相沉积法 (Chemical Vapor Deposition, CVD)	3
1.2.2 活性碳纤维转化法 (Chemical Vapor Reaction, CVR)	3
1.2.3 粉末烧结法 (Powder Sintering)	3
1.2.4 先驱体转化法 (Preceramic Polymer Pyrolysis)	3
1.3 连续 SiC 纤维先驱体转化法的制备工艺	4
1.4 国内外 SiC 纤维的工业化开发历程与研究现状	4
1.5 现阶段 SiC 纤维面临的主要问题与未来发展方向	9
1.5.1 目前面临的问题与挑战.....	9
1.5.2 未来的发展方向和趋势.....	10
1.6 雷达吸波材料的分类与研究现状	12
1.6.1 雷达吸波材料的分类 ^[95]	12
1.6.2 雷达吸波材料的研究概况.....	14
1.7 碳化硅吸波纤维的研究概况	16
1.7.1 掺杂异质元素法.....	17
1.7.2 表面处理法.....	20
1.7.3 高温处理法.....	20
1.7.4 截面异形法.....	21
1.7.5 其他.....	21
1.8 论文的设想与创新	23
参考文献	25
第二章 实验	37
2.1 实验原料和仪器设备	37
2.2 分析表征方法	39
2.2.1 X 射线衍射分析 (XRD)	39

2.2.2	傅立叶变换红外光谱分析 (FT-IR)	39
2.2.3	凝胶渗透色谱分析 (GPC)	39
2.2.4	凝胶含量	39
2.2.5	电磁参数	40
2.2.6	热性能分析	41
2.2.7	形貌分析	41
2.2.8	元素组成	42
2.2.9	力学性能测试	44
2.3	含钴碳化硅纤维的制备过程	45
2.3.1	实验流程图	45
2.3.2	钴溶胶的合成	46
2.3.3	含钴聚碳硅烷的制备	46
2.3.4	熔融纺丝	46
2.3.5	不熔化处理	46
2.3.6	热解	47
	参考文献	48
	第三章 钴溶胶的制备和结构表征	49
3.1	羰基钴的基本性质	49
3.2	液态聚碳硅烷 (LPCS) 的基本性质	52
3.3	钴溶胶的合成及基本性质	54
3.4	钴溶胶的结构与性能特征	57
3.5	钴溶胶的形成机理	60
3.6	本章小结	65
	参考文献	66
	第四章 含钴碳化硅纤维的制备与表征	69
4.1	含钴碳化硅纤维的制备	69
4.1.1	熔融纺丝处理	69
4.1.2	先驱体在熔融纺丝阶段的化学结构变化	70
4.1.3	含钴碳化硅纤维的不熔化处理	72
4.1.4	不熔化机理	74
4.1.5	高温热解阶段	76

4.2 含钴碳化硅纤维的组成、结构与性能表征	79
4.2.1 Co-SiC 纤维的 XRD 相组成分析	79
4.2.2 Co-SiC 纤维的 TEM 微结构分析	81
4.2.3 Co-SiC 纤维的力学性能.....	82
4.2.4 Co-SiC 纤维的电性能.....	83
4.2.5 Co-SiC 纤维的磁性能.....	85
4.3 本章小结	87
参考文献	88
第五章 初探氧含量对 Co-SiC 纤维结构与性能的影响	92
5.1 氧含量对 Co-SiC 纤维结构的影响.....	92
5.1.1 TG 热分析	92
5.1.2 XRD 相组成分析	93
5.1.3 TEM 微观结构分析	94
5.2 氧含量对 Co-SiC 纤维性能的影响.....	95
5.2.1 电阻率.....	95
5.2.2 磁性能.....	95
5.2.3 力学性能.....	97
5.3 本章小结	98
参考文献	99
第六章 总结与展望	100
6.1 总结.....	100
6.2 展望.....	101
硕士期间发表的论文	102
致谢.....	103

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Introduction	1
1.2 Preparation Technology of SiC Fibers	2
1.2.1 Chemical Vapor Deposition.....	3
1.2.2 Chemical Vapor Reaction	3
1.2.3 Powder Sintering.....	3
1.2.4 Preceramic Polymer Pyrolysis	3
1.3 Preparation of SiC Fibers via Preceramic Polymer Pyrolysis	4
1.4 Industrialization Development History and Research Status of SiC fiber at Home and Abroad	4
1.5 Current Problems and Future Development Direction of SiC Fibers	9
1.5.1 Main Current Problems and Challenges	9
1.5.2 The Future Development Direction and Trend.....	10
1.6 Classification and Research Status of Radar Wave Absorbing Materials	12
1.6.1 Classification of Radar Wave Absorbing Materials	12
1.6.2 Research Status of Radar Wave Absorbing Materials	14
1.7 Research on Microwave Absorbing SiC Fibers	16
1.7.1 Heterogeneous Elements Doping Method	17
1.7.2 Surface Treatment Method	20
1.7.3 High-temperature Processing Method	20
1.7.4 Cross Section of Special-shaped Method	21
1.7.5 Others.....	21
1.8 Scheme and Objective of This Dissertation	23
Reference	25
Chapter 2 Experimental	37
2.1 Materials and Equipments	37
2.2 Characterization	39
2.2.1 XRD	39
2.2.2 FT-IR.....	39
2.2.3 GPC.....	39
2.2.4 Gel content	39
2.2.5 Electromagnetic Parameters.....	40
2.2.6 Thermal Capacity Analysis	41
2.2.7 Morphology Analysis.....	41
2.2.8 Elements Analysis.....	42

2.2.9 Mechanical Properties.....	44
2.3 Preparation of Cobalt-containing SiC Fibers.....	45
2.3.1 Flow Diagram of Experiment	45
2.3.2 Synthesis of Cobalt-containing Colloid	46
2.3.3 Synthesis of Cobalt-containing Polycarbosilane	46
2.3.4 Melt spinning	46
2.3.5 Cross-linking.....	46
2.3.6 Pyrolysis.....	47
Reference	48
Chapter 3 Preparation and Characterization of Cobalt-containing	
Colloid	49
3.1 Properties of Cobaltcarbonyl.....	49
3.2 Properties of LPCS	52
3.3 Synthesis and Properties of Cobalt-containing Colloid.....	54
3.4 Structure and Performance Feature of Cobalt-containing Colloid	57
3.5 Formation Mechanism of Cobalt-containing Colloid.....	60
3.6 Conclusions.....	65
Reference	66
Chapter 4 Preparation and Characterization of Cobalt-containing	
SiC Fibers	69
4.1 Preparation of Cobalt-containing.....	69
4.1.1 Melt spinning	69
4.1.2 Chemical Structure Evolution of the Precursor during Spinning	70
4.1.3 Cross-linking of Cobalt-containing SiC Fibers.....	72
4.1.4 Mechanism of cross-linking.....	74
4.1.5 Pyrolysis.....	76
4.2 Composition, Structure and Properties of Cobalt-containing.....	79
4.2.1 Phase Compositions of Co-SiC Fibers.....	79
4.2.2 Microstructure of Co-SiC Fibers by TEM	81
4.2.3 Mechanical Properties of Co-SiC Fibers	82
4.2.4 Electrical Properties of Co-SiC Fibers.....	83
4.2.5 Magnetic Properties of Co-SiC Fibers	85
4.3 Conclusions.....	87
Reference	88
Chapter 5 Effect of Oxygen Content on Struture and Properties of	
Co-SiC Fibers	92
5.1 Effect of Oxygen Content on Struture of Co-SiC Fibers.....	92
5.1.1 TG Analysis	92

5.1.2 XRD Analysis	93
5.1.3 TEM Analysis	94
5.2 Effect of Oxygen Content on Properties of Co-SiC Fibers.....	95
5.2.1 Resisitivity	95
5.2.2 Magnetic Properties	95
5.2.3 Mechanical Properties.....	97
5.3 Conclusions.....	98
Reference	99
Chapter 6 Conclusions and Outlook.....	100
6.1 Conclusions.....	100
6.2 Outlook.....	101
Publications	102
Acknowledgements	103

摘要

目前, 先驱体转化法制备碳化硅 (SiC) 纤维的发展趋势是低成本化、高性能化以及多功能化。因此, 将过渡金属元素引入 SiC 纤维当中, 降低电阻率, 提高磁性能, 赋予纤维铁磁吸波性能, 具有继承和发展功能化 SiC 纤维的重要意义。

本文发展了纳米钴溶胶的制备新路线, 将其成功地引入到聚碳硅烷先驱体基体当中, 制备出纳米钴粒子高度分散的 Co-SiC 纤维。具体过程是, 首先将 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 与低分子量的液态聚碳硅烷 (LPCS) 在十氢萘中分解反应形成稳定的钴溶胶; 其次, 将钴溶胶与固态纺丝级的聚碳硅烷 (HPCS) 互溶形成相容性良好的 Co-PCS 先驱体; 最后经熔融纺丝、不熔化处理以及高温热解等工序制备出 Co-SiC 纤维。

在钴溶胶的制备过程中, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 受热分解形成多核羰基钴衍生物并释放出 CO 气体。分解过程中产生的活性钴中间化合物会催化周围 LPCS 中的 Si-H 键形成自由基反应和氧化加成反应, 生成 Si-O-Si、Si-CH₂-Si 等交联结构, 促使 LPCS 分子量增加, 最终形成以 LPCS 为包裹层, 多核羰基钴衍生物为内核的壳-芯结构。为了保证钴溶胶的稳定性, LPCS 与羰基钴的质量比应控制在 0.5~1 之间, 制得的纳米粒子为~7nm, 偏离这个范围会有“凝胶”或者沉淀产生。

研究结果表明, 当先驱体中的钴含量约为 1% 时, 先驱体拥有良好的纺丝性能。钴溶胶的引入使得 Co-PCS 原丝的氧化行为发生显著变化。Co-PCS 先驱体中的 HPCS 在纺丝中发生交联反应, 不但稀释了纤维中的 Si-H 键浓度, 而且体系交联度的增加也限制了氧化过程中相邻 Si-OH 键的有效“碰撞”, 导致氧化反应活性降低, 最终只能在更高的温度下才能实现氧化交联。纤维在 280 °C 下氧化 5h 获得氧含量约为 5% 的不熔氧化交联纤维。

经热解, 在 Co-SiC 纤维中观察到了 C 的结晶, 而 Co 以 CoSi 的结晶形态均匀分布在 SiC 基体当中。研究表明, Co 具有催化作用, 促进 SiC_xO_y 相提前分解, 提高了 C 以及 β -SiC 的晶粒增长速度, 导致纤维在 1100 °C 达到最大拉伸强度 (1.83GPa)。Co-SiC 纤维具有一定的磁性, 其电阻率在 $10^0\Omega\cdot\text{cm}\sim 10^4\Omega\cdot\text{cm}$ 之间可调。

本文还系统研究了氧含量对 Co-SiC 纤维结构与性能的影响。在对应的热解

温度下，氧含量提高，纤维的电阻率降低，而磁性能呈无规律变化。提高纤维中的氧含量，会加快 β -SiC 以及 CoSi 的晶粒增长速度，促使 SiC_xO_y 相分解加剧，在 900 °C 就达到最大拉伸强度（1.58 GPa）。

关键词：羰基钴；钴溶胶；聚碳硅烷；含钴碳化硅纤维；硅化钴

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Abstract

At present, lower cost, higher performance and multifunction are acknowledged as the trend of development in the preparation of SiC fibers by precursor conversion method. Therefore, it will be much meaningful to carry on and develop the study on the functional SiC fiber by adding transition metal elements into them, which results in fiber being electromagnetic-wave-absorbing with a low electrical resistivity and high magnetism.

A novel route for the synthesis of nanosized cobalt-containing colloid has been developed in this work. Co-SiC fiber with highly-dispersed nanoparticles will be prepared by adding the colloid to the polycarbosilane (PCS) matrix. To be more precise, dicobalt octacarbonyl $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ first reacts with the liquid low-molecular-weight polycarbosilane (LPCS) in the decalin solvent to form a stable cobalt-containing colloid. The colloid is then added into the solid high-molecular-weight polycarbosilane (HPCS) to fabricate a compatible Co-PCS precursor. Co-SiC fiber will be prepared after spinning, oxidation-curing and pyrolyzing.

It is found that during the preparation of colloid, the $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ decomposes into multinuclei carbonyls with instantaneous release of CO. The active cobalt intermediates produced in the decomposition process have catalytic effects on the LPCS, which makes the Si-H bond rupture but Si-CH₂-Si and Si-O-Si group form. Finally, carbonyl compounds, the cores, are wrapped inside the cross-linked LPCS shells. The average dimension of nanoparticles in the stable colloid is 7nm only under the condition that the mass ratio of the LPCS and $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ is in the range from 0.5 to 1. Otherwise, the gels or sediments will be observed.

According to the results, the precursor obtains good spinning property when the cobalt content is 1 wt% in it. The colloid has a significant impact on the curing

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库